

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10008234
PUBLICATION DATE : 13-01-98

APPLICATION DATE : 18-06-96
APPLICATION NUMBER : 08157212

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO YOSHITAKA;

INT.CL. : C23C 8/10 C22C 14/00

TITLE : OUTDOOR TITANIUM OR TITANIUM ALLOY MATERIAL EXCELLENT IN
DISCOLORATION RESISTANCE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain outdoor titanium in which the generation of discoloration is prevented over a long period and free from the need of maintenance by imparting surface roughness in which the center line average roughness is prescribed and oxidized coating on the surface in which thickness is specified to outdoor titanium or the like.

SOLUTION: The surface roughness of an outdoor titanium or titanium alloy material is regulated to $\leq 3\mu\text{m}$, preferably to $\leq 1.5\mu\text{m}$ by the center line average roughness Ra, and the thickness of oxidized coating on the surface is regulated to $\geq 20^\circ$ preferably, to $\geq 40^\circ$. Furthermore, the regulation of the surface roughness is executed by regulating the surface roughness of rolling rolls, rolling loads and the velocity thereof, and for the regulation of the thickness of the oxidized coating, an oxidation treating method by heat treatment and an anodic oxidation treating method of forming oxidized coating by flowing electric current to titanium in a soln. are adopted. In this way, the outdoor titanium or titanium alloy material excellent in discoloration resistance can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-8234

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 8/10			C 2 3 C 8/10	
C 2 2 C 14/00			C 2 2 C 14/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-157212

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月18日

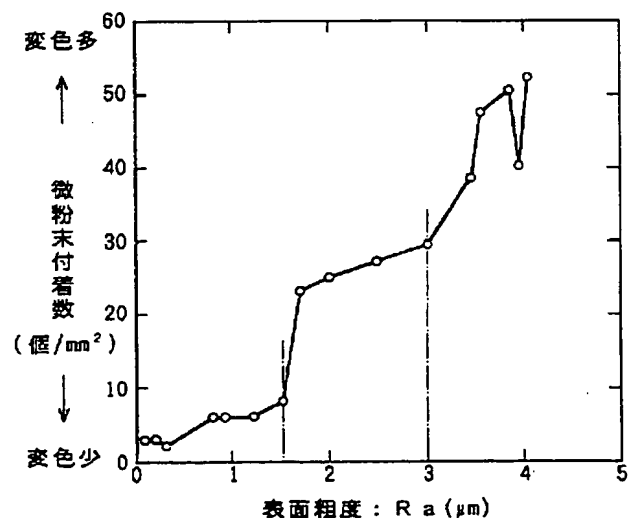
(71) 出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
(72) 発明者 屋敷 貴司
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内
(72) 発明者 山本 喜孝
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式
会社神戸製鋼所大阪支社内
(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

(54) 【発明の名称】 耐変色性に優れた屋外用チタンまたはチタン合金材

(57) 【要約】

【課題】 長期に亘って変色が発生することのない、メンテナンスフリーが達成できる程度に耐変色性に優れた屋外用チタン材またはチタン合金材を提供する。

【解決手段】 表面粗度が中心線表面粗さ R_a で $3\mu m$ 以下であり、且つ表面の酸化皮膜厚さが 20\AA 以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $3\mu m$ 以下であり、且つ表面の酸化皮膜厚さが 20\AA 以上であることを特徴とする耐変色性に優れた屋外用チタンまたはチタン合金材。

【請求項2】 前記表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $1.5\mu m$ 以下である請求項1に記載の屋外用チタンまたはチタン合金材。

【請求項3】 前記酸化皮膜厚さが 40\AA 以上である請求項1または2に記載の屋外用チタンまたはチタン合金材。

【請求項4】 前記酸化皮膜が、加熱による酸化処理または陽極酸化処理によって形成されたものである請求項1～3のいずれかに記載の屋外用チタンまたはチタン合金材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築物外装材やモニュメント材（例えば、記念碑等）の様に屋外用途に使用され、特に美観が問題となるものの素材として適用されるチタンまたはチタン合金材に関するものであり、殊にこれらの用途に使用したときに、経時汚れを極力抑制することができ、耐変色性に優れた効果を発揮する屋外用チタンまたはチタン合金材（以下では、「チタン材」で代表することがある）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、大気汚染による酸性雨の発生やウォーターフロント開発の進展等によって、屋根材や外壁材等の建築物外装材やモニュメント材の使用環境が厳しくなりつつあり、屋外用途に使用される金属材料には優れた耐食性が要求される様になっている。こうした屋外用途に使用される金属材料としては、従来からアルミニウム、ステンレス鋼および銅等、比較的耐食性が良いとされるものが使用されてきた。

【0003】しかしながら、使用環境が厳しくなりつつある状況の下では、こうした金属材料では十分に対応できているとは言えず、近年では上記金属材料よりも酸性雨や海水に対して格段に優れた耐食性を有するチタン材が、上記金属材料に代わるものとしてその使用が増加しつつある。

【0004】チタン材が上記用途に使用され始めてから十数年経過するが、これまで腐食が発生したという報告はなされていない。しかしながら、使用期間が長くなるにつれて、従来使用されてきたアルミニウム、ステンレス鋼、銅等の金属材料と同様に、若干茶色っぽい変色が生じることがある。こうした変色が発生する原因については、これまでのところ十分に解明されている訳ではないが、この様な変色が発生した場合には、変色部位とその程度によっては美観を損ねることになる。

【0005】現在のところ、経時汚れの原因が解明され

ていないこともあって、上記変色の発生を防止する技術は確立されているとは言えず、変色が発生した場合にはその度毎に硝酸等の酸による表面のワイピングや研磨紙による表面の軽い研磨を実施することによって変色を除去しているのが実情である。しかしながらこうした対応策では、メンテナンス性が悪いという問題がある。こうしたことから、長期に亘ってこの様な変色が発生することのない、即ちメンテナンスフリーが達成できる程度に耐変色性に優れた屋外用チタン材の開発が望まれているのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした状況の下になされものであって、その目的は、長期に亘って変色が発生することのない、メンテナンスフリーが達成できる程度に耐変色性に優れた屋外用チタンまたはチタン合金材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成することのできた本発明の屋外用チタンまたはチタン合金材とは、表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $3\mu m$ 以下であり、且つ表面の酸化皮膜厚さが 20\AA 以上である点に要旨を有するものである。

【0008】上記屋外用チタンまたはチタン合金材において、前記表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $1.5\mu m$ 以下であることが好ましい。または前記酸化皮膜厚さは、 40\AA 以上であることが好ましい。

【0009】尚上記酸化皮膜は、後述する様々な手段によって形成することができるが、その手段としては、加熱による酸化処理または陽極酸化処理等が有効な手段として挙げられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは上記背景の下で、経時汚れの少ないチタン材の開発を目指して様々な角度から検討した。そしてまずチタン材の経時汚れの原因を明らかにすることができた。即ち、本発明者らが検討したところによると、経時汚れは少なくとも下記（a）、（b）の2つの要因が関与していることを明らかにした。

（a）大気中に存在する Fe 、 C 、 $NaCl$ 、 SiO_2 等の浮遊成分のチタン材表面への物理的付着

（b）大気中に存在する SO_x や NO_x 等のガス成分や水分等の付着によるチタン材表面の酸化皮膜の成長（膜厚増加）

【0011】即ち、上記（a）中の Fe は砂鉄や鋼構造物等から発生する錆の微粉、 C は工場等からの排ガスに含まれる成分、 $NaCl$ は海水の飛沫や海水成分が付着した砂、 SiO_2 は砂に、夫々由来するものと考えられ、これらがチタン材の表面に飛来し、物理的に付着することで変色が生じる。

【0012】一方、上記（b）中の SO_x や NO_x 等の

ガス成分は、自動車や工場からの排煙中の成分であり、水分は大気中の水分や雨等である。これらがチタン合金材の表面に存在すると、 SO_x や NO_x は水分中に溶解し、極低濃度の硫酸と硝酸ができる。この程度の酸ではチタンは巨視的には全く腐食しないものであるが、微視的には極微量ではあるが最表面のチタンがイオンとして溶出する。この溶出したチタンイオンが、大気中の酸素や水分と反応して酸化皮膜を形成する。そしてこの酸化皮膜は上記ガス成分を巻き込んだ状態となり、この酸化皮膜がある程度以上の厚さになれば光の干渉効果で有色に見える。またこの酸化皮膜が形成される過程で、前記(a)の Fe 、 C 、 NaCl 、 SiO_2 等の浮遊成分が酸化皮膜中に巻き込まれれば、より薄い酸化皮膜でも有色に見える(つまり変色が促進される)ことになる。

【0013】そこで本発明者らは、(a)大気中の浮遊成分の物理的付着と、(b)チタン表面の酸化皮膜の生成を効果的に防止できれば、チタン合金材の経時汚れを防止または軽減できると考え、その具体的手段について鋭意研究を重ねた。

【0014】その結果、まず上記(a)は浮遊成分粒子の物理的な付着であるから、チタン材表面の形態を粒子が付着しにくい状態にすれば良いと考えた。そこで、チタン材の表面粗度と粒子付着との関係について調査した。

【0015】図1は、チタン材の表面粗度(中心線平均粗さ R_a)と粒子付着(微粉末付着数)の関係を示すグラフである。この実験では、種々の表面粗度に調整したチタン材と、極微粉にした Fe 、 C 、 NaCl 、 SiO_2 の混合粉末をチャンバー内に入れ、空気圧で微粉を10分間攪拌した後、試料表面を走査型顕微鏡(SEM)で観察し、単位面積(mm^2)当たりの微粉末の付着数を測定した。

【0016】図1から明らかな様に、表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $3\mu\text{m}$ 以下のときには、微粉末の付着が軽減でき、特に R_a で $1.5\mu\text{m}$ 以下のときにその効果が著しいことが分かる。これは、表面粗度を小さくするとチタン材表面が概略平滑になり、粒子が物理的に引っ掛かり難くなって粒子の付着が低減するものと考えられる。

【0017】一方、チタン材の優れた耐食性は、表面に存在する酸化皮膜(TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 等の形態で形成されている)が種々の環境で優れた下地保護性を発揮することに起因している。こうしたチタン材の酸化皮膜による下地保護性は、酸化皮膜の厚さが大きければ大きい程優れていると考えられる。従って、上記(b)の要因に対しては、チタン材の表面に存在する酸化皮膜の厚さを或る値以上にすれば、チタンの微量溶出が抑制できると考えた。

【0018】そこで本発明者らは、酸化皮膜厚さと変色度合いの関係について調査した。表面の酸化皮膜厚さを

種々変更したチタン材をチャンバー内に入れ、これらの表面に SO_x と NO_x を夫々約 100ppm 溶かし込んだ水を48時間噴霧したときの酸化皮膜厚さと変色度合いの関係を図2に示す。このとき、酸化皮膜厚さの調整は、酸洗の後、屋内でチタン材を保管するときの保管時間または大気酸化処理で調整した。また変色の評価は目視により行ない、変色の程度で11のグループに分け、最も変色が激しかったものをランク「0」とし、最も変色が少なかったものをランク「10」として評価した。この結果から明らかな様に、酸化皮膜の厚さが 20\AA 以上の場合に変色が軽減され、この中でも特に膜厚が 40\AA 以上のもので変色軽減効果が大きいことが分かる。

【0019】尚酸化皮膜厚さを或る値以上にすれば、チタン材表面が着色されることになり、こうした着色が要求されないチタン材には適用できないが、酸化皮膜の厚さが 100\AA 以下であれば着色皮膜にはならないので、こうした不都合は生じない。但し、着色しても不都合のないチタン材にあってはこうした点を考慮しなくても良いのは勿論である。また上記調査において、酸化皮膜厚さをチタン材の保管時間によって調整できるのは、酸洗によって活性となったチタン材表面が大気中の酸素や水分と反応して酸化皮膜が形成されるためである。このとき環境によっては数十～百 \AA 程度まで酸化皮膜が成長する場合があるが、屋内保管の場合は皮膜生成過程において微粉の巻き込みもなく、硫酸や硝酸等の付着もないので、屋外の場合と異なり皮膜成長による変色は生じにくい(但し、 100\AA を超えると着色する)。

【0020】そして上記した検討結果に基づき、表面粗度と酸化皮膜厚さを適切な値となる様に制御すれば、これらの相乗効果によってより一層の経時汚れ防止効果が得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、チタンの表面粗度を適切な値に設定し、前記した浮遊成分が酸化皮膜表面に付着しにくくなると共に、なおかつ、清浄な雰囲気下で、適切な表面粗度の酸化皮膜を予め形成しておけば、該酸化皮膜がバリヤー層としての機能を発揮して変色の原因となるガス成分を巻き込んだ酸化皮膜がその後形成されることが防止されるのである。

【0021】ところで本発明のチタン材を製造する方法については、特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法によって表面粗度や酸化皮膜厚さを調整しつつ製造することができる。

【0022】チタン材の表面粗度の調整は、圧延肌のまま使用するものであれば、圧延ロールの表面粗度や圧延荷重、速度を調整することで行なうことができる。圧延の後、酸洗をして、酸洗肌のまま使用するチタン材であれば、酸洗液の成分、組成、温度時間等を調整することで表面粗度の調整ができる。また酸洗後または圧延の後、スキンパス圧延やダグロール圧延をすることでも表面粗度の調整は可能である。即ち、素地の粗さのオーダーは数 μm で、酸化皮膜の厚さのオーダーは、数 $10\sim$

数100Åなので、酸化皮膜の厚さで、粗度は変わらない。従って素地チタン材の表面粗度を調整すれば、その表面粗度が反映されて、酸化皮膜形成後の表面粗度になる。

【0023】一方、酸化皮膜厚さの調整は、酸洗肌で使用する場合であれば、酸洗後チタン材を屋内のような直接風雨や工業地帯等の汚染された大気等には触れない環境で保管しておけば（要は、これまで述べてきた変色の原因となる環境以外のところで保管すれば良い）、保管場所や時間等によって差があるが、大気中の酸素や水分と反応して酸化皮膜が数10Åから100Å程度までは自然に成長する（酸洗直後の酸化皮膜厚は0に近いと考えられる）。また圧延肌で使用する場合は、通常は圧延の後真空焼鈍が行なわれるが、真空焼鈍後でも通常は数Å～10Å程度の酸化皮膜が存在することになる。そしてこの酸化皮膜の量は、真空焼鈍条件（真空度、温度、時間等）に依存するので、これらの条件で酸化皮膜厚を調整するか、或は真空焼鈍後に酸洗材と同様に屋内にある期間保管し、酸化皮膜を成長させる様にしても良い。

【0024】チタン材表面に酸化皮膜を強制的に且つ効率良く形成する方法としては、熱処理による酸化処理法と、溶液中でチタンに電気を流して酸化皮膜を形成する陽極酸化処理法がある。これらの処理法は、通常はチタン表面の着色に用いられるものであるが、これらの処理によれば酸化皮膜厚の制御が簡単にできるので、チタン材に要求される表面品質に応じて積極的に酸化皮膜厚さの制御が可能となる。例えば、チタン材を着色せず、素地のまま使用する場合には、上記の如く酸化皮膜厚が100Å以下であれば着色皮膜が形成されないのので、処理条件を制御し100Å以下の酸化皮膜を形成すれば良い。

【0025】一方、用途によっては着色材が求められる場合がある。この場合は、表面粗度が中心線平均粗さRaで3μm以下または1.5μm以下のチタン材を用い、熱処理による酸化処理または陽極酸化処理を行ない、要求される色調になるまで酸化皮膜厚を成長させてやれば、耐汚れ性に優れたチタン材を得ることができる。

【0026】尚本発明では酸化皮膜の厚さを規定しているが、この値はオージェ電子分光法（AES法）によるチタン酸化物皮膜の深さ方向組成分析により求めることができる。即ち、酸素濃度が最高濃度とベース濃度の中間濃度に減少するまでに要したスパッタ時間にスパッタ速度を乗じて求めることができる。このときのスパッタ速度は、測定時のスパッタ条件でSiO₂をスパッタし

たときの速度を用いる。図3は、AES法によるチタン酸化物皮膜の深さ方向組成分析結果より酸化皮膜厚を求める方法を模式的に示したものである。

【0027】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0028】

【実施例】種々の表面粗度（酸化皮膜形成後の表面粗度）および種々の酸化皮膜厚さに調整した純チタン材をチャンバー内に入れ、これらの試料表面にFe、C、NaCl、SiO₂の極微粉末、およびSO_xとNO_xを夫々約100ppm溶かし込んだ水を1カ月間散布し、表面の変色状況を調査した。このときの雰囲気は、70～80℃の高温且つ湿度99%の多湿として非常に変色が生じ易い環境とした。即ち、この試験は一種の変色促進試験であり、屋外の使用環境に比べ格段に厳しい環境であり、通常の使用では生じ得ない程度の変色までも発生させることができる。

【0029】試料としては、JIS1種工業用純チタン冷延材を、（1）大気焼鈍→ソルト浸漬→酸洗したもの、または（2）真空焼鈍したもののいずれかを用い、表面粗度の調整は酸洗条件の制御（組成、時間、温度を調整）や表面粗度の異なる圧延ロールを使用して圧延することによって行なった。また酸化皮膜の厚さの調整は、酸洗または真空焼鈍後の試料を種々の環境（温度、湿度が異なる）の屋内に1週間から1年間保管したり、大気酸化処理や陽極酸化処理によって実施した。得られたチタン材について、目視により変色度合い（以下、「耐汚れ性」と呼ぶ）を評価した。その結果を、チタン材の製造履歴、表面性状（表面粗度、酸化皮膜厚さ、着色の有無）と共に、下記表1に示す。尚耐汚れ性の評価基準は、以下の通りである。

【0030】[耐汚れ性の評価基準]

◎：試験前の試料と比較して極僅かしか変色が生じていない。

○：試験前の試料と比較して、若干変色しているが、その度合いはまだ小さい。

△：屋外で使用しているチタン材の平均的な変色レベルである。◎、○のものよりは変色は生じているが、美観を損なう程のものではない。

×：著しく変色しており、美観を損なう恐れがある。

【0031】

【表1】

試料 No.	製造履歴	表面粗度 R_a (μm)	酸化皮膜厚さ (\AA)	着色の 有無	耐汚れ性	備考
1	圧延→焼鈍→酸洗→屋内保管	0.5	20	無着色材	○	実施例
2	"	1.2	35	"	○	"
3	"	1.5	35	"	○	"
4	"	2.0	20	"	○	"
5	"	3.0	50	"	○	"
6	"	0.5	80	"	◎	"
7	"	1.2	40	"	◎	"
8	"	1.5	60	"	◎	"
9	圧延→真空焼鈍→室内保管	0.6	30	無着色材	○	実施例
10	"	1.5	25	"	○	"
11	"	2.5	35	"	○	"
12	"	3.0	45	"	○	"
13	"	1.5	45	"	◎	"
14	"	1.2	60	"	◎	"
15	圧延→焼鈍→酸洗→大気酸化	0.5	55	無着色材	○	実施例
16	"	1.5	60	"	◎	"
17	"	1.2	80	"	○	"
18	"	3.0	90	"	○	"
19	"	1.5	240	着色材	◎	"
20	"	3.0	400	"	○	"
21	圧延→焼鈍→酸洗→陽極酸化	0.3	45	無着色材	○	実施例
22	"	1.4	60	"	◎	"
23	"	3.0	80	"	○	"
24	"	1.4	300	着色材	◎	"
25	"	3.0	600	"	○	"
26	圧延→焼鈍→酸洗→屋内保管	0.5	10	無着色材	△	比較例
27	"	3.5	20	"	△	"
28	"	2.5	10	"	△	"
29	"	3.5	10	"	×	"
30	圧延→真空焼鈍→室内保管	3.5	15	無着色材	×	比較例
31	圧延→焼鈍→酸洗→大気酸化	4.0	100	着色材	△	比較例
32	圧延→焼鈍→酸洗→陽極酸化	3.5	150	着色材	△	比較例

【0032】表1から、次の様に考察できる。まず試料No. 1～14のものは、酸洗または真空焼鈍後屋内保管して酸化皮膜を形成したものであるが、いずれも表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $3\mu m$ 以下であり、且つ酸化皮膜厚さが 20\AA 以上であるので、耐汚れ性に優れていることが分かる。このうち特に試料No. 6～8、13、14のものは、表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $1.5\mu m$ 以下であり、且つ酸化皮膜厚さが 40\AA 以上であるので特に優れた耐汚れ性を示している。

【0033】試料No. 15～25のものは、酸洗の後、大気酸化または陽極酸化処理をして、酸化皮膜を強制的に形成したものであるが、いずれも表面平均粗さ R_a が $3\mu m$ 以下であり、且つ酸化皮膜厚さが 20\AA 以上であるので、耐汚れ性に優れていることが分かる。このうち特に試料No. 15、16、19、21、22、24のものは、表面粗度が中心線平均粗さ R_a で $1.5\mu m$ 以下であり、且つ酸化皮膜厚さが 40\AA 以上であるので特に優れた耐汚れ性を示している。

【0034】また試料No. 20、25のものは、 400\AA および 600\AA の厚い酸化皮膜を形成したものであるが、表面粗度が中心線平均粗さ R_a で上限の $3\mu m$ であったので、◎の評価にはならなかった。このことから、表面粗度と酸化皮膜厚さの両方を所定の範囲に制御することが耐汚れ性を良好にするうえで重要であると判断できる。

【0035】これに対し、試料No. 26～28および

31、32のものは、表面粗度または酸化皮膜厚さのいずれかが本発明で規定する範囲を外れているので、変色が生じており、△の評価になった。また試料No. 29、30のものは、表面粗度と酸化皮膜厚さのいずれもが本発明で規定する範囲を外れているので、著しく変色しており、×の評価となった。

【0036】尚試料No. 15～18および21～23のものが無着色であるのは、形成した酸化皮膜の厚さが 100\AA 以下であったためであり、この値以上になると光の干渉作用で着色皮膜になる。また上記実施例では純チタン材のみを使用しているが、これは本発明が純チタンのみに適用できることを示すものではない。即ち、本発明の効果は表面粗度と表面酸化皮膜厚を適正な範囲に制御することで得られるものであるから、チタン合金材を使用する場合にも本発明は適用できるのは勿論である。

【0037】

【発明の効果】以上述べた如く本発明によれば、屋外用等による経年汚れを防止または軽減でき、長期に亘って変色が発生しないチタンまたはチタン合金材を得ることができた。またこうして得られるチタンまたはチタン合金材は、屋根材や壁材、更にモニュメント材等の素材として使用した場合は、メンテナンスフリーが達成できて極めて有用である。

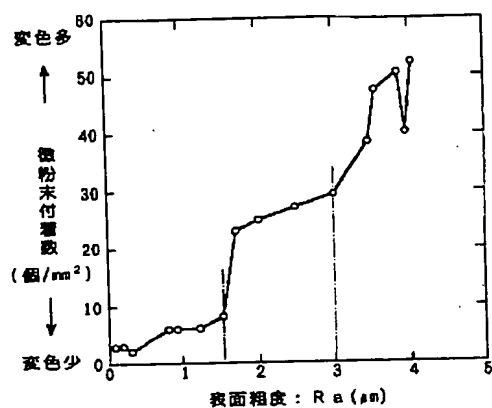
【図面の簡単な説明】

【図1】チタン材の表面粗度と粒子付着の関係を示すグ

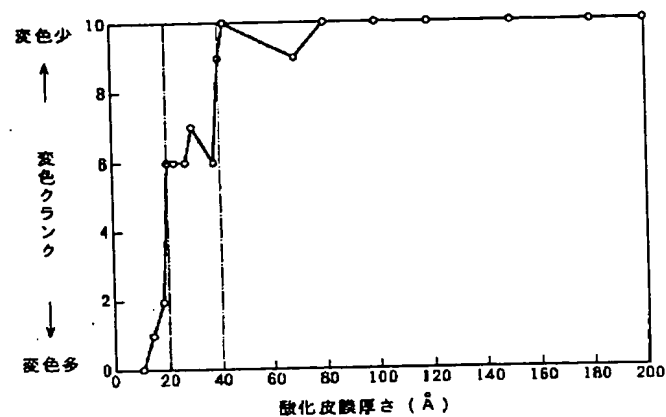
ラフである。

【図2】酸化皮膜厚さと変色度合い(耐汚れ性)の関係を示すグラフである。

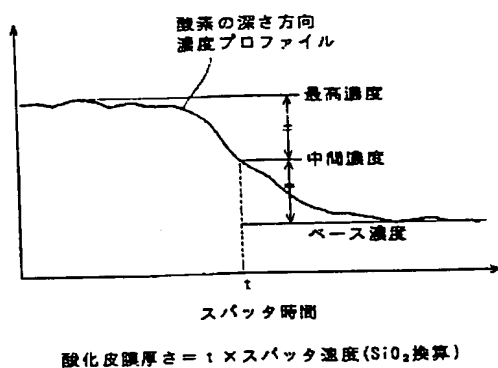
【図1】



【図2】



【図3】



【図3】AES法によるチタン酸化物皮膜の深さ方向組成分析結果より酸化皮膜厚を求める方法を模式的に示したグラフである。